

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 2 9 5 1 4 1

(43) 公開日 平成5年(1993)11月9日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J	7/06	Z		
B 3 2 B	7/02	1 0 3	7188 - 4 F	
	9/00	A	7365 - 4 F	
	27/08		7258 - 4 F	
	27/20	Z	6122 - 4 F	
審査請求 未請求 請求項の数 5				(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平4-101124

(22) 出願日 平成4年(1992)4月21日

(71) 出願人 000222093

東洋アルミニウム株式会社

大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号

(72) 発明者 南 努

大阪府大阪狭山市大野台2丁目7番1号

(72) 発明者 峠 登

奈良県大和郡山市小泉町547番地の12

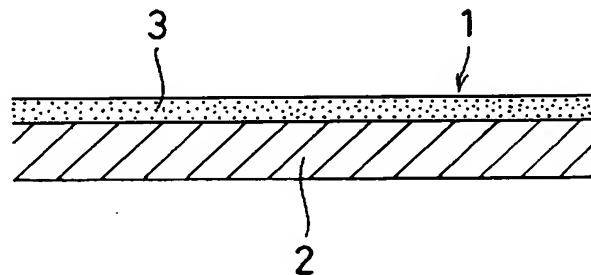
(74) 代理人 弁理士 鎌田 文二 (外2名)

(54) 【発明の名称】 紫外線吸収性透明フィルム

(57) 【要約】

【目的】 酸化亜鉛微粒子を均一かつ高濃度に含有する薄膜を設けた紫外線吸収性透明フィルムを提供することである。

【構成】 透明高分子フィルム基材 2 の少くとも一面に、酸化ケイ素コート酸化亜鉛微粒子を含有する薄膜 3 を設けたのである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明な高分子フィルム基材の少なくとも一面に、直径 0.1 μm 以下の酸化亜鉛微粒子をベヒクル成分に高濃度に含有する薄膜を形成した紫外線吸収性透明フィルム。

【請求項 2】 前記酸化亜鉛微粒子が、酸化ケイ素で表面改質されていることを特徴とする請求項 1 記載の紫外線吸収性透明フィルム。

【請求項 3】 前記薄膜のベヒクル成分が、シリカ、チタニア、ジルコニア及びアルミナから選ばれた少なくとも一種の金属酸化物である請求項 1 記載の紫外線吸収性透明フィルム。

【請求項 4】 前記薄膜のベヒクル成分が、エチレン・ビニルアルコール共重合体、塩化ビニリデン及びアクリルニトリルから選ばれた少なくとも一種の合成樹脂である請求項 1 記載の紫外線吸収性透明フィルム。

【請求項 5】 前記薄膜のベヒクル成分が、ウレタン樹脂である請求項 1 記載の紫外線吸収性透明フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、食品、医薬品等の包装材料などに使用できる紫外線吸収性透明フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 食品、医薬品等で紫外線によって変質したり劣化する物質のあることは、よく知られている。

【0003】 紫外線を遮蔽して、このような変質等を防止するため、アルミニウム等の金属箔、金属蒸着、カーボンを混入した塗膜等を含む遮蔽層を設けたフィルムで包装することが行われている。

【0004】 しかしながら、そのようなフィルムは、紫外線の遮蔽は果せるものの、可視領域の光線までも遮蔽してしまうため、上記のような遮蔽層を用いた包装体では、外部から内容物を見ることができず、内容物の確認、商品性などに難点が生じる。

【0005】 また、有機性紫外線吸収剤を混入したフィルムもあるが、紫外線吸収能が不十分で、内容物の変質等を防止する効果が少ない。

【0006】

【発明の課題】 そこで、酸化亜鉛の微粒子を分散させた薄膜をフィルムに設けることが本出願人によって提案されている。

【0007】 しかしながら、酸化亜鉛微粒子を均一かつ充分に含有する薄膜を形成するのは極めて難しく、スパッタリング法によってもこの問題は解決されていない。

【0008】 この発明の課題は、酸化亜鉛微粒子を均一かつ高濃度に含有する薄膜を比較的簡単に形成することである。

【0009】

【課題の解決手段】 上記の課題を解決するため、この発

明においては、直径 0.1 μm 以下の酸化亜鉛微粒子を無機または有機のベヒクル成分（本願明細書において、薄膜形成性成分もしくは薄膜マトリックス成分を意味する）に高濃度に含有させた薄膜を透明な高分子フィルム基材の少なくとも一面に形成したのである。

【0010】 酸化ケイ素で表面改質された高分散性の酸化亜鉛微粒子を用いることができる。

【0011】 ベヒクル成分は、シリカ、チタニア、ジルコニア及びアルミナから選ばれた少なくとも一種の金属酸化物を使用することができる。

【0012】 ベヒクル成分は、エチレン・ビニルアルコール、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリルニトリルから選ばれた少なくとも一種の合成樹脂を使用することができる。

【0013】 ベヒクル成分は、ウレタン樹脂を使用することができる。

【0014】

【作用】 酸化亜鉛微粒子は、殊に酸化ケイ素で表面改質されたものは、一定の無機または有機のベヒクル成分に対して良く分散するため、薄膜中の酸化亜鉛濃度を 20～90 重量%程度にも増大させることが可能となり、各種の透明高分子フィルム表面に紫外線吸収性透明薄膜を容易に形成することができる。

【0015】

【実施例】 以下、この発明の実施例を添付図面に基づいて説明する。

【0016】 図 1 に示すように、この発明の紫外線吸収性透明フィルム 1 は、透明な高分子フィルム基材 2 の少なくとも一面に、紫外線吸収性を有する薄膜 3 を形成したものである。

【0017】 前記フィルム基材 2 としては、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアミドなどの透明性の良い高分子フィルムであればいずれでもよい。

【0018】 前記薄膜 3 は、無機または有機のベヒクル成分中に、酸化亜鉛微粒子、殊に酸化ケイ素で表面改質された微粒子を 20～90 重量%含有している。20%未満であると、紫外線の遮蔽効果が小さく、90%を超えると透明性が悪くなるからこの範囲が好ましい。また、微粒子の粒径は、0.1 μm 以下である。これより大きいと、可視光が散乱して、透明性が良くない。

【0019】 前記ベヒクル成分としては、シリカ、チタニア、ジルコニア、アルミナ等の金属酸化物や、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ウレタン樹脂等の合成樹脂を用いることができる。

【0020】 次に、紫外線吸収性を有する薄膜 3 の形成方法を図 2、図 3 に基づいて説明する。

【0021】 まず、ケイ素アルコオキシド ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) をエタノール溶液中で加水分解し、これに酸化亜鉛微粒子を加えて、超音波により均一に分散させ、酸化ケイ素を酸化亜鉛微粒子の表面にコーティングさせ

る。

【0022】この微粒子を遠心分離器で回収し、液体分を傾しゃ除去した後、乾燥して酸化ケイ素コート酸化亜鉛微粒子を得る。

【0023】上記微粒子をさらにエタノール等の溶媒に再分散させ、ベヒクル成分となる例えばチタンアルコキシドをエタノールで希釈したものを加え、超音波を用いてベヒクル成分中に均一に分散させ、得られた溶液中にフィルム基材を浸漬して薄膜を形成した後、乾燥して酸化ケイ素コート酸化亜鉛微粒子を含有した薄膜を有する透明フィルムを作成する。

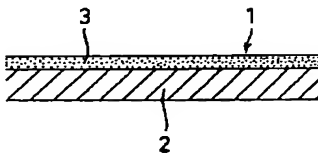
【0024】以下、さらに詳細な実験例を挙げる。

【0025】〔実験例1〕ケイ素アルコキシド($\text{Si}(\text{OEt})_4$)とエタノールと水を1:20:4の割合で混合してケイ素アルコキシドを加水分解した。これに超音波を用いて直径0.1 μm 以下の酸化亜鉛微粒子を分散させ、酸化ケイ素がコーティングされた酸化亜鉛微粒子を作成し、遠心分離器で回収して100℃で乾燥させた。

【0026】次に、得られた表面改質酸化亜鉛微粒子をエタノールに再分散させ、これにエタノールで希釈したテトラn-ブトキシチタン($\text{Ti}(\text{OBu})_4$)を加えた(テトラn-ブトキシチタン:エタノール=1:20)。溶液の仕込組成は、最終薄膜組成が75ZnO・25TiO₂(mol%)となるようにした。得られた溶液を大気中で攪拌してチタンアルコキシドを部分的に加水分解した後、ドライボックス中(相対湿度30%以下)でディッピング法により25 μm 厚の二軸延伸ポリエステルフィルム上にコーティングを行った。得られた薄膜の厚さは約0.2 μm であった。図4に、その紫外線スペクトルを示す。

【0027】〔実験例2〕実験例1で得られた表面改質酸化亜鉛微粒子を、イソプロパノールに再分散させ、これにエチレン・ビニルアルコール共重合体(日本合成化学工業、ソアノールE)の溶液(ソアノールE:水:イソプロパノール:蟻酸=5:29:52:14重量%)を加えて、最終膜組成が50ZnO・5EVAL(重量%)になるよう分散液を調製した。この分散液をバーコート法により25 μm 厚の二軸延伸ポリエステルフィル

【図1】



ム上にコーティングした。得られた薄膜の厚さは3.5 μm であった。その紫外線吸収スペクトルは、実験例1同様に、380nm付近から吸収が立上がり始め、酸化亜鉛微粒子の添加効果が認められた。

【0028】〔実験例3〕実験例1で得られた表面改質酸化亜鉛微粒子を、イソプロパノールに再分散させ、これに酢酸エチルに希釈したポリエステルポリオール(分子量20,000)を添加した。得られた分散液に、 $\text{NCO}/\text{OH}=2$ となるまでさらにIPDIを添加して、最終膜組成が30ZnO:70URETHANE(重量%)となるように、ウレタン接着剤を調製した。得られた接着剤をバーコート法により25 μm 厚の二軸延伸ポリエステルフィルム上にコーティングした。

【0029】得られた薄膜の厚さは5.1 μm であった。その紫外線吸収スペクトルは、実験例1同様に、380nm付近から吸収が立上がり始め、酸化亜鉛微粒子の添加効果が認められた。

【0030】

【効果】以上のように、この発明の紫外線吸収性透明フィルムは、透明高分子フィルム基材の表面に、多量の酸化亜鉛微粒子を含有する薄膜を形成したため、顕著な紫外線吸収性を有しており、またガスバリア性のベヒクル成分と併用した場合には、透湿度や酸素、二酸化炭素通気性などのガスバリア性にも優れたものとなる。従って、食品・医薬品などの各種包装材料、蛍光管・窓ガラスのカバー材料などに幅広く使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明のフィルムの一例を示す断面図

【図2】酸化ケイ素がコーティングされた酸化亜鉛微粒子の作成工程を示すフローチャート

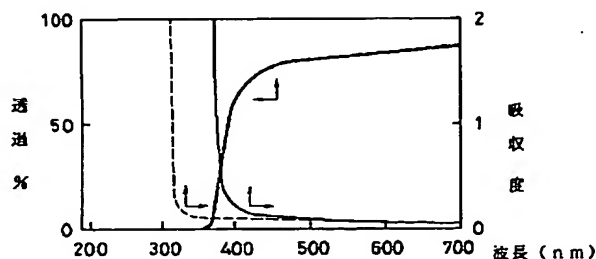
【図3】酸化ケイ素がコーティングされた酸化亜鉛微粒子を用いた薄膜の作成工程を示すフローチャート

【図4】ポリエステルフィルム基材(点線)に形成した薄膜(実線)の紫外線吸収スペクトルを示すグラフ

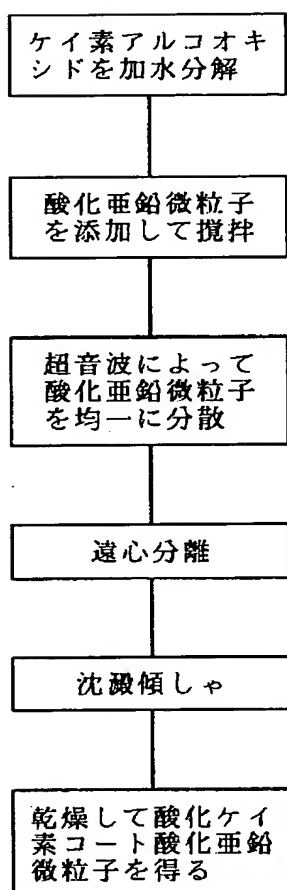
【符号の説明】

- 1 紫外線吸収性透明フィルム
- 2 フィルム基材
- 3 薄膜

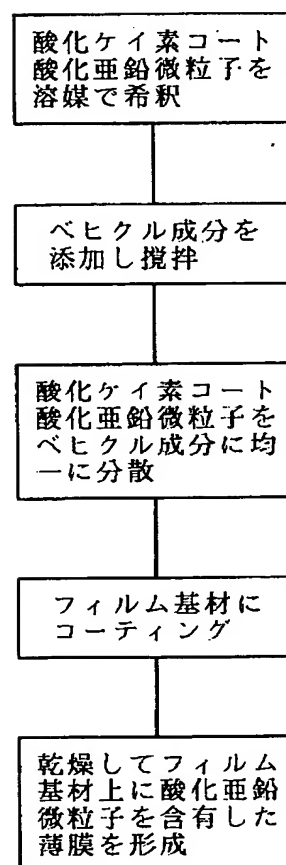
【図4】



【図 2】



【図 3】



【手続補正書】

【提出日】平成 4 年 6 月 1 5 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 7

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 2 7】〔実験例 2〕実験例 1 で得られた表面改質酸化亜鉛微粒子を、イソプロパノールに再分散させ、これにエチレン・ビニルアルコール共重合体（日本合成化学工業、ソアノール E）の溶液（ソアノール E：水：イソプロパノール：蟻酸＝5：29：52：14 重量％）を加えて、最終膜組成が 50 ZnO・50 EVAL（重量％）になるよう分散液を調製した。この分散液をバーコート法により 25 μm 厚の二軸延伸ポリエステルフィルム上にコーティングした。得られた薄膜の厚さは 3.5 μm であった。その紫外線吸収スペクトルは、実験例

1 同様に、380 nm 付近から吸収が立上がり始め、酸化亜鉛微粒子の添加効果が認められた。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 4】

